

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-146573

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl.

C09D183/04

(21)Application number : 11-330768

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS  
LTD

(22)Date of filing : 22.11.1999

(72)Inventor : YAMAKI TAKEYUKI  
TATEBAYASHI TORU  
TAMARU HIROSHI  
SHIBATA KEIJI  
TSUJIMOTO HIKARI

## (54) METHOD FOR FORMING COATING FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a coating film which exhibits hydrophilicity from the beginning when a film is formed and, simultaneously, excels in water resistance and exhibits sufficient abrasion resistance even under severe conditions such as exposure to hot water.

SOLUTION: This method of forming a coating film comprises coating a coating composition comprising (A) a tetrafunctional alkoxy silane represented by the formula:  $\text{Si}(\text{OR})_4$  or its partial hydrolyzate, (B) an inorganic filler, and (C) a tri- or di-functional alkoxy silane represented by the formula:  $\text{R}_1(\text{CH}_3)_m\text{Si}(\text{OR})_2$  at a weight ratio in terms of solids content of component (B) to the sum of components (A) and (B) of 0.1-3.0 on a substrate and curing the coated film at a baking temperature of 250-350° C to form a film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Claim(s)]

[Claim 1] The formation approach of the coating film which contains (A), (following B), and following (C) component, paints the coating constituent the range of whose weight ratio (B/A+C) of the (B) component is 0.1-3.0 in solid content conversion to a base material to the silicone resin which consists of a polymerization object of this (A) component and the (C) component, hardens burning temperature in 250-350 degrees C, and forms the film.

(A) Component : general formula  $\text{Si}_4(\text{OR})_4$  (1)

4 organic-functions alkoxysilane expressed with (the same or univalent hydrocarbon group of a different kind is shown by the inside R of a formula) or its partial hydrolysate, a (B) component:(C) component: It is general formula  $\text{R}_1\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OR}_2)_3$ -m. (2) [ an inorganic filler and ]

They are three organic functions expressed with (as for the inside R1 of a formula the alkyl group of  $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$  and the carbon numbers 1-8 the same [ R2 ] or of a different kind is shown, and m shows 0 or 1), or 2 organic-functions alkoxysilane.

[Claim 2] The formation approach of the coating film according to claim 1 characterized by the inorganic filler which is the above-mentioned (B) component being a silica.

[Claim 3] The formation approach of the coating film according to claim 1 characterized by the inorganic filler which is the above-mentioned (B) component being an optical semi-conductor.

[Claim 4] claim 1 to which the above-mentioned (C) component is characterized by being the range of 1 - 50 weight section by solid content conversion to the total quantity 100 weight section of the (A) component, the (B) component, and the (C) component thru/or claim 3 -- either -- the formation approach of the coating film a publication.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention paints the coating constituent containing silicon resin and an inorganic filler to a base material, and relates to the formation approach of the coating film which forms the coating film which has a hydrophilic property from the time of film production.

[0002]

[Description of the Prior Art] What contained the optical semi-conductor in silicone resin is known as a coating constituent which forms from the former the coating film which has a hydrophilic property (WO 96/No. 29375 official report). If ultraviolet rays are irradiated by the front face of the coating film which has an optical semi-conductor, by disassembling and removing the organic substance which crawls water in a photocatalyst operation of an optical semi-conductor, the above-mentioned coating film will fall the contact angle of the water to the front face of the coating film, and will acquire the effectiveness that the hydrophilic property of becoming easy to get wet in water improves. From the effectiveness that this hydrophilic

property improves, as for the above-mentioned coating film, the antifog effectiveness that neither glass nor a mirror can bloom cloudy with waterdrop easily, and the antifouling effectiveness that adhering dirt flows with storm sewage are expected in the outdoor member.

[0003] On the other hand, the coating constituent containing silicone resin and an inorganic filler is known. Although there was a thing of one to 4 organic functions in the above-mentioned silicone resin, when the silicone resin of one to 3 organic functions was used, since a blemish tended to be attached when a front face becomes dirty or a front face is polished in order to fall, the antifouling property, the surface hardness, and the wear-resistant function of the coating film obtained needed cautions of not attaching a blemish for formation of a paint film. Inside, when using a glass base material as a base material, there is a possibility that worth of goods may reduce by half a part of front face of glass if a blemish is attached. Therefore, the surface hardness of the coating film and wear-resistant improvement are desired. Then, this invention person has proposed previously what consists of 4 organic-functions silicone resin in 90% of the weight or more of silicone resin in the coating which comes to contain a filler in the inorganic coating which uses silicone resin as a principal component for the purpose of the surface hardness of the coating film, and wear-resistant improvement (Japanese Patent Application No. No. 292537 [ ten to ] etc.).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the coating film which has the above-mentioned optical semi-conductor requires a certain amount of time amount after ultraviolet rays are irradiated before a photocatalyst operation is demonstrated, as for time amount until the effectiveness of a photocatalyst operation is demonstrated, a hydrophilic property is not acquired after film production. Moreover, since it did not become a hydrophilic property easily, it was hard to use it indoor [ where ultraviolet rays do not hit ].

[0005] In the waterproof trial of putting under a severe condition (for example, warm water) for a long time, the coating film which, on the other hand, applied 4 organic-functions silicone resin and 90 % of the weight or more in the inorganic coatings made into 4 organic-functions silicone resin cannot say that surface hardness is not necessarily enough, but has a possibility that the reinforcement of the coating film may fall.

[0006] It excels in a water resisting property, and even if put on the bottom of a severe condition, such as putting to warm water, the place which this invention was made in view of the above-mentioned situation, and is made into the purpose is to offer the formation approach of the coating film of demonstrating sufficient abrasion resistance, while demonstrating a hydrophilic property from the time of film production.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The formation approach of the coating film according to claim

1 As opposed to the silicone resin which contains (A), (following B), and following (C) component, and consists of a polymerization object of this (A) component and the (C) component the weight ratio (B/A+C) of the (B) component by solid content conversion The formation approach of the coating film which paints the coating constituent which is the range of 0.1-3.0 to a base material, hardens burning temperature in 250-350 degrees C, and forms the film.

(A) Component : general formula  $\text{Si}_4(\text{OR})_4$  (1)

4 organic-functions alkoxysilane expressed with (the same or univalent hydrocarbon group of a different kind is shown by the inside R of a formula) or its partial hydrolysate, a (B) component:(C) component: It is general formula  $\text{R}_1\text{mSi}(\text{CH}_3)(\text{OR}_2)_{3-m}$ . (2) [ an inorganic filler and ]

They are three organic functions expressed with (as for the inside R1 of a formula the alkyl group of  $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$  and the carbon numbers 1-8 the same [ R2 ] or of a different kind is shown, and m shows 0 or 1), or 2 organic-functions alkoxysilane.

[0008] this invention person performed the header and the proposal for a water resisting property and abrasion resistance being maintained, when the alkoxysilane which has the specific structure expression of a reaction type was previously blended with the silicone resin of four organic functions (Japanese Patent Application No. No. 236823 [ 11 to ]). Furthermore, he used to come to complete a header and this invention for a water resisting property and abrasion resistance being maintained while he will demonstrate a hydrophilic property from the time of film production, if this invention person uses together the alkoxysilane which has a specific structure expression among the above-mentioned alkoxysilane in the constituent which blended the inorganic filler with 4 organic-functions alkoxysilane or its partial hydrolysate at a specific rate as a result of repeating research wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned purpose and calcinates in a specific temperature requirement.

[0009] Thereby, since the (C) component has OR radical of a reaction type, and it will react with the (A) component and will be fixed in a paint film, a waterproof function is added. (A) A component and the (B) component are R1 of specification [ the (C) component ] while demonstrating surface hardness and abrasion resistance. It has, and while demonstrating a hydrophilic property from the time of film production as burning temperature is the above-mentioned range, a water resisting property is given.

[0010] In addition, the contact angle of water as used in the field of this invention observes it with an expansion camera, after fitness trickles 0.2 cc distilled water on the surface of the film, and a contact angle says the thing of 30 or less degrees.

[0011] The formation approach of the coating film according to claim 2 is characterized by the inorganic filler which is the above-mentioned (B) component being a silica in formation of the

coating film according to claim 1. By the above, dispersibility to the partial hydrolysis product of the above-mentioned 4 organic-functions alkoxysilane of a coating constituent is made good.

[0012] The formation approach of the coating film according to claim 3 is characterized by the inorganic filler which is the above-mentioned (B) component being an optical semi-conductor in formation of the coating film according to claim 1. Since a photocatalyst operation is given to the coating film and the hydrophilic property by photocatalyst operation will be demonstrated by this if a certain amount of time amount passes since film production under the environment where ultraviolet rays are irradiated, the coating film which demonstrates a hydrophilic property over a long period of time can be formed.

[0013] the formation approach of the coating film according to claim 4 -- claim 1 thru/or a claim -- 3 either, in formation of the coating film of a publication, the above-mentioned (C) components are solid content conversion, and are characterized by being the range of 1 - 50 weight section to the total quantity 100 weight section of the (A) component, the (B) component, and the (C) component. The water resisting property of the coating film formed as the range of the above-mentioned (C) component is 1 - 50 weight section, and the degree of hardness of the coating film which the water resisting property under a severe condition, such as putting especially to warm water for a long time, was excellent in, and formed are excellent.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The coating constituent used by the formation approach of this invention makes an indispensable component 4 organic-functions alkoxysilane expressed with the above-mentioned general formula (1), or its partial hydrolysate as a (A) component. The above-mentioned (A) component is used as binder resin and a film formation component.

[0015] The above-mentioned 4 organic-functions alkoxysilane is expressed with the above-mentioned general formula (1). R in this general formula (1) shows the same or univalent hydrocarbon group of a different kind, and the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-8 is suitable from the point of the ease of acquisition, the ease of preparing of a coating, etc. especially. As this univalent hydrocarbon group, alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, and an octyl radical, are mentioned, for example. Among the above-mentioned alkyl groups, about a with a carbon numbers of three or more thing, you may be a straight chain-like thing like n-propyl group and n-butyl, and may have branching like an isopropyl group, an isobutyl radical, and t-butyl.

[0016] As an example of the above-mentioned 4 organic-functions alkoxysilane, tetra-alkoxysilane, such as a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-n-propoxysilane, tetra-isopropoxysilane, and tetra--t-butoxysilane, is mentioned, for example.

[0017] Only one sort may be used for the above-mentioned 4 organic-functions alkoxysilane,

and it may use two or more sorts together. (A) The polymer of 4 organic-functions alkoxy silane also added the water and the acid catalyst as a curing agent to 4 organic-functions alkoxy silane, and the component could make partial hydrolysis perform [ polymer ].

[0018] Especially limitation is not carried out for the amount of the water used in case partial hydrolysis of the above-mentioned 4 organic-functions alkoxy silane is carried out. Moreover, the acid catalyst used in case the above-mentioned 4 organic-functions alkoxy silane carries out partial hydrolysis Although especially limitation is not carried out, for example An acetic acid, a chloroacetic acid, a citric acid, a benzoic acid, A dimethyl malonic acid, formic acid, a propionic acid, a glutaric acid, a glycolic acid, acid sol-like fillers, such as inorganic acids, such as organic acids, such as a maleic acid, a malonic acid, toluenesulfonic acid, and oxalic acid, a hydrochloric acid, a nitric acid, and a halogenation silane, acid colloidal silica, and an acid titanium sol, etc. mention -- having -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used. Moreover, in case [ above-mentioned ] partial hydrolysis is carried out, you may warm at 40-100 degrees C if needed. Moreover, in case [ above-mentioned ] partial hydrolysis is carried out, you may dilute with a solvent. As this solvent, hydrophilic organic solvents, such as ethylene glycol derivatives, such as low-grade fatty alcohol, such as a methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, and isobutanol, ethylene glycol, and ethylene glycol monobutyl ether, are mentioned, and it uses together with these hydrophilic-properties organic solvent, for example, and toluene, a xylene, a hexane, heptane ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methylethyl ketoxime, etc. can be used. When the above-mentioned 4 organic-functions alkoxy silane carries out partial hydrolysis, as for a partial hydrolysis product, it is desirable to prepare in the range of 500-3000 with polystyrene equivalent weight average molecular weight (Mw). It is difficult for the coating film to maintain sufficient abrasion resistance, when the above-mentioned weight average molecular weight is less than 500, and when the above-mentioned weight average molecular weight exceeds 3000, it is easy to gel and there is a possibility that the storage stability of a coating constituent may fall.

[0019] The above-mentioned coating constituent makes an inorganic filler an indispensable component as a (B) component. As the above-mentioned inorganic filler, a silica and an optical semi-conductor are mentioned, for example. Solvent resistance, acid resistance of a silica, etc. are good, and are especially desirable from the point of the dispersibility to the partial hydrolysis product of the above-mentioned 4 organic-functions alkoxy silane. Only one sort may be used for a filler and it may use two or more sorts together.

[0020] Fine particles or colloidal silica is sufficient as the above-mentioned silica, and the thing of the organic solvent dispersibility of non-drainage systems, such as water-dispersion or alcohol, is sufficient as this colloidal silica. Solid content is 20 - 50 % of the weight, and colloidal silica can determine the amount of silicas from this value. Moreover, when using

water-dispersion colloidal silica, it can use as a water component of the above-mentioned hydrolysis of water. moreover, in the silica sol of organic solvent dispersibility, a methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, the isobutanol of the class of this organic solvent, etc. are low-grade -- derivative [ of diethylene glycols such as ethylene glycol derivative; diethylene glycols, such as fatty alcohol; ethylene glycol, ethylene glycol monobutyl ether, and acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether, and the diethylene-glycol monobutyl ether, ], acetone alcohol, etc. can be mentioned, and one sort or two sorts or more of things which consist of these can be used. Moreover, it can use together with the above-mentioned organic solvent, and toluene, a xylene, ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methylethyl ketoxime, etc. can be used.

[0021] The above-mentioned optical semi-conductor is used in order to give light catalytic ability to a paint film. Since the hydrophilic property by photocatalyst operation is given to the coating film formed when a certain amount of time amount had passed since film production under the environment where ultraviolet rays will be irradiated if the above-mentioned optical semi-conductor is contained, and a hydrophilic property can be demonstrated over a long period of time, it is desirable. As an optical semi-conductor, metallic oxides, such as titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, and a zirconium dioxide, strontium titanate, etc. are mentioned, for example. Especially, titanium oxide is desirable in respect of light catalytic ability and the ease of acquisition, and anatase mold titanium oxide has desirable crystallinity at the point which light catalytic ability is high and is discovered for a short time. Only one sort may be merged and used for an optical semi-conductor for two or more sorts.

[0022] The above-mentioned optical semi-conductor of generating active oxygen is well-known if the light (ultraviolet rays) of excitation wavelength (for example, 400nm) is irradiated (light catalytic). Since active oxygen can oxidize and can make the organic substance disassemble, it can acquire the self cleaning effectiveness which decomposes the carbon system dirt component adhering to a paint article, the deodorization effectiveness which decomposes the offensive odor component represented by an amine compound and the aldehyde compound, the antibacterial effectiveness which prevents generating of the bacillus component represented by Escherichia coli and Staphylococcus aureus, the mildewproofing effectiveness, etc. using the property. Moreover, if ultraviolet rays hit the coating film containing an optical semi-conductor, the hydrophilic property (wettability) of the coating film to water will improve further by carrying out decomposition removal of the dirt with which the optical semi-conductor formed water into the hydroxylation radical in that photocatalyst operation, and this hydroxylation radical adhered to the coating film, such as the organic substance which crawls water. For this reason, the coating film containing an optical semi-conductor is effective in maintaining the antifog effectiveness that neither glass nor a mirror can bloom cloudy with waterdrop easily, and the



antifouling effectiveness that adhering dirt flows with storm sewage for a long period of time in an outdoor member.

[0023] As long as distribution in powder, particle powder, solution distribution sol particles, and a coating-material constituent is possible for a filler usable to the coating-material constituent of this invention, the thing of what kind of gestalt is sufficient as it. If fillers have the shape of a sol, and the shape of a with a pH of seven or less sol, it progresses for a short time, and hardening is especially, more excellent in convenience, when using it.

[0024] As a dispersion medium for distributing a filler in a coating-material constituent, especially if homogeneity can be made to distribute a filler, it will not be limited, but which solvent of a drainage system and a non-drainage system can be used.

[0025] As a drainage system solvent usable as a dispersion medium of a filler, water is independent and also various hydrophilic organic solvents, such as ethylene glycol derivatives, such as low-grade fatty alcohol, such as a methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, and isobutanol, ethylene glycol, and ethylene glycol monobutyl ether, and these partially aromatic solvents are used, for example. As an approach of distributing the above-mentioned filler in a dispersion medium, a homogenizer, DISUPA, a paint shaker, a bead mill, etc. can be used, for example.

[0026] In order to obtain the coating film which demonstrates sufficient abrasion resistance and lack of the filler from the front face by the blemish and wear of a coating film front face cannot generate easily even if put on the bottom of a severe friction condition while securing the transparency of the formed coating film as the above-mentioned filler, a thing with a primary [ an average of ] particle diameter of 10-50nm is desirable.

[0027] The range of the weight ratio (B/A+C) of the (B) component of the above-mentioned coating constituent is 0.1-3.0 in solid content conversion to the silicone resin which consists of a polymerization object of the (C) component which the loadings of the (B) component show to the above-mentioned (A) component and the following. (B) When the abrasion resistance of the coating film etc. is not fully demonstrated as the weight ratio (B/A+C) of a component is less than 0.1, and the weight ratio of the above-mentioned (B) component exceeds 3.0, it is easy to produce a crack on the coating film, and there is a possibility that the film cannot be formed.

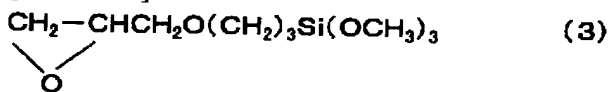
[0028] The above-mentioned coating constituent makes an indispensable component three organic functions expressed with the above-mentioned general formula (2), or 2 organic-functions alkoxysilane as a (C) component. R2 in a general formula (2) Even if the same as R in (1), you may differ and it is the alkyl group of carbon numbers 1-8. Moreover, m shows 0 or 1, m= 0 is 3 organic-functions alkoxysilane, and m= 1 is 2 organic-functions alkoxysilane. R1 in a general formula (2) It is CH<sub>2</sub> OCHCH 2O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

[0029] Above R1 As a thing of CH<sub>2</sub> OCHCH 2O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, the

gamma-glycidoxypyrroltrimetoxysilane expressed with the following structure expression (3), gamma-glycidoxy propyl methyltrimethoxysilane expressed with the following structure expression (4) are mentioned, for example.

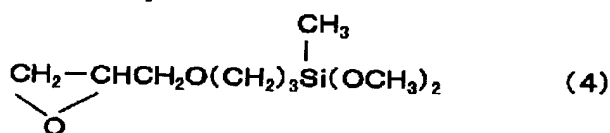
[0030]

[Formula 1]



[0031]

[Formula 2]



[0032] The above-mentioned (C) components are solid content conversion, and its range of 1 - 50 weight section is desirable to the total quantity 100 weight section of the (A) component, the (B) component, and the (C) component. When there are a water resisting property and a possibility that the water resisting property under a severe condition, such as putting especially to warm water for a long time, may fall that the range of the above-mentioned (C) component is under 1 weight section and the range of the above-mentioned (C) component exceeds 50 weight sections, there is a possibility that the degree of hardness of the coating film may fall.

[0033] If the above-mentioned coating constituent contains the (C) component and it calcinates in the range of the temperature mentioned later, from the early stages of film production, the contact angle of water will fall and the formed coating film will discover the hydrophilic property that a front face becomes easy to get wet in water.

[0034] Moreover, the above-mentioned coating constituent may contain a curing catalyst if needed, and a point to its acid catalyst which shortens film production time amount is desirable as this curing catalyst. as the above-mentioned acid catalyst, acid sol-like fillers, such as inorganic acids, such as organic acids, such as an acetic acid, a chloroacetic acid, a citric acid, a benzoic acid, a dimethyl malonic acid, formic acid, a propionic acid, a glutaric acid, a glycolic acid, a maleic acid, a malonic acid, toluenesulfonic acid, and oxalic acid, a hydrochloric acid, a nitric acid, and a halogenation silane, acid colloidal silica, and an acid titanium sol, etc. mention, for example -- having -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0035] The formation approach of the coating film of this invention paints the above-mentioned coating constituent to a base material, hardens burning temperature in 250-350 degrees C, and forms the film.

[0036] Although the above-mentioned base material cannot ask inorganic and organic, but various base materials can be used for it and it is not limited especially, its base material of the point of employing efficiently the transparency of the coating film formed from the above-mentioned coating-material constituent to transparency is desirable. As a base material of transparency, a glass base material etc. is mentioned, for example. Since use of a glass base material can employ effectively the difficulty of getting damaged of high surface hardness, abrasion resistance, and a front face etc. in the above-mentioned coating film efficiently, it is desirable. As a glass base material, NATORUUMU glass, Pyrex glass, quartz glass, alkali free glass, etc. are mentioned, for example.

[0037] Moreover, a glass base material may be the plate of these glass, its Plastic solid, or the construct that equipped the part with them. The mirror equipped with the reflecting layer is sufficient as the above-mentioned glass base material. In the case of this mirror, the paint film formed from the above-mentioned coating-material constituent is formed in the opposite side with the above-mentioned reflecting layer. If the above-mentioned paint film is formed in a mirror, the difficulty of getting damaged of surface hardness with a high paint film, abrasion resistance, and a front face is demonstrated, and it is effective.

[0038] The method of painting the above-mentioned coating constituent to a base material can choose the various methods of application, such as brush coating, SUPUREKO-TO, immersion (it is also called DIPINGU and a DIPI coat), a roll coat, a flow coat, a curtain coat, a knife coat, a spin coat, and a bar coat.

[0039] The formation approach of the above-mentioned coating film calcinates the painted coating constituent in a 250-350-degree C temperature requirement. By calcinating the above-mentioned coating constituent in the above-mentioned temperature requirement, from the early stages of film production, the contact angle of water falls and the formed coating film discovers the hydrophilic property that a front face becomes easy to get wet in water. Especially, the above-mentioned burning temperature has optimal about 300 degrees C.

[0040]

[Example] In order to check the effectiveness of this invention, the paint article for evaluation was produced and the evaluation trial was performed. among an example and the example of a comparison, as long as there are especially no notices, the section expresses the weight section and % expresses weight %. Moreover, by GPS (gel permeation chromatography), using HLC8020 of TOSOH CORP. as a measurement model, the molecular weight of the partial hydrolysis product of 4 organic-functions alkoxysilane created the standard polystyrene calibration curve, and measured it as the reduced property. The diameter of a primary particle of the filler of a silica was measured by TEM (transmission electron microscope).

[0041] The coating-material constituent of each example was prepared, it applied after that

using these coating-materials constituent, the coating film was formed, and below estimated the engine performance.

[0042] (Example 1) The tetra-ethoxy silane 208 section was diluted with the methanol 356 section, the water 18 section and the 0.1-N hydrochloric-acid 18 section were mixed further, and it stirred using DISUPA. The (A) component which is the partial hydrolysis product of 4 organic-functions alkoxysilane was obtained by heating the obtained liquid in 60-degree-C thermostat for 2 hours, and preparing weight average molecular weight (Mw) to 950.

[0043] Next, they are the 84.7 sections (weight ratio A/C of solid content is 1 by condensation-compound conversion) about gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane as a (C) component to this (A) component, (B) After the weight ratio of a filler / all silicone resin (condensation-compound conversion) blended the silica methanol sol (trade name: MA-ST, Nissan Chemical Industries, Ltd. make) with a particle size of 10-20nm at a rate of 0.8 by solid content conversion and carried out the polymerization reaction at 40 degrees C as a component for 1 hour, it diluted with the methanol so that total solids might become 5%, and the coating constituent was obtained.

[0044] After painting this coating constituent by the spin coater coater on the front face of a glass base material, it calcinated at 250 degrees C for 30 minutes, and the coating film was formed, and the paint article for evaluation was obtained. In addition, the thickness of this coating film was 0.2-0.3 micrometers.

[0045] (Example 2) In the example 1, except that the weight ratio of a filler / all silicone resin (condensation-compound conversion) blended the silica sol (trade name: MA-ST-M, Nissan Chemical Industries, Ltd. make) with a particle size of 20-30nm at a rate of 0.8 by solid content conversion as a (B) component, the coating constituent was obtained like the example 1.

[0046] After painting this coating constituent by the spin coater coater on the front face of a glass base material, it calcinated at 300 degrees C for 30 minutes, and the coating film was formed, and the paint article for evaluation was obtained. In addition, the thickness of this coating film was 0.2-0.3 micrometers.

[0047] (Example 3) In the example 1, the coating constituent was obtained like the example 1 except having blended the 80.3 sections (weight ratio A/C of solid content being 1 by condensation-compound conversion) for gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane as a (C) component. Using this coating constituent, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0048] (Example 4) In the example 1, except that the weight ratio of a filler / all silicone resin (condensation-compound conversion) blended the titanium oxide hydrosol (solid content of 25%, first [ an average of ] particle diameter of 20nm) which is an optical semi-conductor as a (B) component at a rate of 0.8 by solid content conversion, the coating constituent was obtained

like the example 1. Using this coating constituent, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0049] (Example 5) In the example 1, the coating constituent was obtained like the example 1 except having blended the 16.94 sections (weight ratio A/C of solid content being 5 by condensation-compound conversion) for gamma-glycidoxypyriltrimetoxysilane as a (C) component. Using this coating constituent, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0050] (Example 6) In the example 1, the coating constituent was obtained like the example 1 except having blended the 847 sections (weight ratio A/C of solid content being 0.1 by condensation-compound conversion) for gamma-glycidoxypyriltrimetoxysilane as a (C) component. Using this coating constituent, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0051] (Example 7) In the example 1, except that the weight ratio of a filler / all silicone resin (condensation-compound conversion) blended the silica methanol sol (trade name: MA-ST, Nissan Chemical Industries, Ltd. make) with a particle size of 10-20nm at a rate of 0.1 by solid content conversion as a (B) component, the coating constituent was obtained like the example 1. Using this coating constituent, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0052] (Example 8) In the example 1, except that the weight ratio of a filler / all silicone resin (condensation-compound conversion) blended the silica methanol sol (trade name: MA-ST, Nissan Chemical Industries, Ltd. make) with a particle size of 10-20nm at a rate of 3.0 by solid content conversion as a (B) component, the coating constituent was obtained like the example 1. Using this coating constituent, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0053] (Example 9) The coating constituent was obtained like the example 1. Except having calcinated this coating constituent at 300 degrees C for 30 minutes, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0054] (Example 10) The coating constituent was obtained like the example 1. Except having calcinated this coating constituent at 350 degrees C for 30 minutes, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0055] (Example 11) In the example 1, the coating constituent was obtained like the example 1 except having blended the 8.47 sections (weight ratio A/C of solid content being 10 by condensation-compound conversion) for gamma-glycidoxypyriltrimetoxysilane as a (C) component. Using this coating constituent, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0056] (Example 1 of a comparison) The coating constituent was obtained like the example 1.

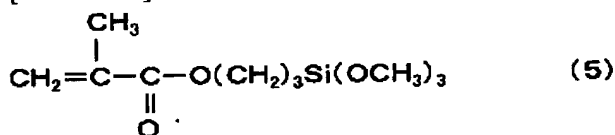
Except having calcinated this coating constituent at 200 degrees C for 30 minutes, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0057] (Example 2 of a comparison) The coating constituent was obtained like the example 1. Except having calcinated this coating constituent at 400 degrees C for 30 minutes, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0058] (Example 3 of a comparison) In the example 1, the coating constituent was obtained like the example 1 except having carried out 83.1 section (weight ratio A/C of solid content being 1 by condensation-compound conversion) combination of the gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane expressed with the following structure expression (5) to alkoxysilane instead of the (C) component. Using this coating constituent, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0059]

[Formula 3]



[0060] (Example 4 of a comparison) The coating constituent which does not contain the (C) component was produced. The (A) component was obtained like the example 1. Next, after the weight ratio of a filler / all silicone resin (condensation-compound conversion) blended the silica methanol sol (trade name: MA-ST, Nissan Chemical Industries, Ltd. make) with a particle size of 10-20nm at a rate of 0.8 by solid content conversion and made this (A) component it carry out a polymerization reaction at 40 degrees C as a (B) component for 1 hour, it diluted with the methanol for it so that total solids might become 5%, and the coating constituent was obtained for it. Using this coating constituent, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0061] (Example 5 of a comparison) In the example 1, except that the weight ratio of a filler / all silicone resin (condensation-compound conversion) blended the silica methanol sol (trade name: MA-ST, Nissan Chemical Industries, Ltd. make) with a particle size of 10-20nm at a rate of 0.05 by solid content conversion as a (B) component, the coating constituent was obtained like the example 1. Using this coating constituent, like the example 1, the coating film was formed and the paint article for evaluation was obtained.

[0062] (Example 6 of a comparison) In the example 1, except that the weight ratio of a filler / all silicone resin (condensation-compound conversion) blended the silica methanol sol (trade name: MA-ST, Nissan Chemical Industries, Ltd. make) with a particle size of 10-20nm at a rate of 5.0 by solid content conversion as a (B) component, the coating constituent was obtained like

the example 1. Although it calcinated at 250 degrees C for 30 minutes after painting this coating constituent by the spin coater coater on the front face of a glass base material, the film had many cracks and they were not able to form it.

[0063] (Performance evaluation of a paint film)

(Warm water trial) After being immersed for 10 hours into 60-degree C ion exchange water (0.2 or less second/cm), it is left for 1 hour for an air drying. Then, the paint film front face was ground against the cheesecloth 4 to 5 times, and the paint film front face was observed with the optical microscope. For what is not [ blemish ] in a front face, O and a blemish are 2 1cm. x estimated that in which the things of a-several hit occurred frequently and \*\* and a blemish exfoliated.

[0064] (Abrasion resistance) The abrasion test was performed by contacting a canvas cloth to the paint film side of a paint article, and carrying out both-way sliding (load 50 g/cm<sup>2</sup> or 100 g/cm<sup>2</sup>, stroke 60mm) 500 times using a traverse type abrasion testing machine. After this abrasion test, the generating degree of the blemish of the front face of a paint film was observed with the optical microscope. For what is not [ blemish ] in a front face, O and a blemish are 2 1cm. x estimated that in which the things of a-several hit occurred frequently and \*\* and a blemish exfoliated.

[0065] (Contact angle of the water in early stages of film production) After 0.2 cc distilled water was dropped on the surface of the film immediately after film production, it carried out by observing with an expansion camera.

[0066]

[Table 1]

[0067] (Result) An evaluation result is shown in Table 1. Each example had the contact angle of the early stages of film production to water as good as 20 or less degrees. Moreover, warm water-proof nature and abrasion resistance compare with the example of a comparison, and each example is good \*\*\*\*\*. When an example 1, the example 9, the example 10, the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison were compared, the example of a comparison had the large contact angle of water to each example whose burning temperature is 250-350 degrees C having the good contact angle of the early stages of film production to water. Moreover, the example 3 of a comparison using alkoxysilane other than the (C) component had the large contact angle of the water in early stages of film production. Moreover, the crack occurred on the film and the example 6 of a comparison was not able to measure other properties.

[0068]

[Effect of the Invention] The formation approach of the coating film according to claim 1 to 4 is

excellent in a water resisting property, and even if put on the bottom of a severe condition, such as putting to warm water, it can obtain the coating film which demonstrates sufficient abrasion resistance, while demonstrating a hydrophilic property from the time of film production.

[0069] Since the hydrophilic property by photocatalyst operation will be demonstrated if a certain amount of time amount passes since film production under the environment where ultraviolet rays are irradiated, especially the formation approach of the coating film according to claim 3 can form the coating film which demonstrates a hydrophilic property over a long period of time.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-146573

(P2001-146573A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 D 183/04

識別記号

F I

C 0 9 D 183/04

テマコード (参考)

4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-330768

(22) 出願日 平成11年11月22日 (1999. 11. 22)

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72) 発明者 山木 健之

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 館林 徹

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74) 代理人 100111556

弁理士 安藤 淳二 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 製膜当初から親水性を発揮すると共に、耐水性に優れ、温水に曝すなどの過酷な条件下に置かれても、十分な耐摩耗性を発揮するコーティング膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 下記 (A)、(B)、(C) 成分を含有し、この (A) 成分と (C) 成分の重合物からなるシリコーンレジンに対し、(B) 成分の重量比 (B/A + C) が固形分換算で、0.1 ~ 3.0 の範囲であるコーティング組成物を、基材に塗装し、焼成温度を 250 ~ 350℃ の範囲で硬化し、膜を形成する。(A) 成分は、一般式  $\text{Si}(\text{OR})_4$  で表される 4 官能アルコキシシラン又はその部分加水分解物、(B) 成分は、無機フィラー、(C) 成分は、一般式  $\text{R}^1(\text{CH}_3)_3$ 。  $\text{Si}(\text{OR}^2)_3$  で表される 3 官能または 2 官能アルコキシシランである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)、(B)、(C)成分を含有し、この(A)成分と(C)成分の重合体からなるシリコンレジンに対し、(B)成分の重量比(B/A+C)が固形分換算で、0.1～3.0の範囲であるコーティング組成物を、基材に塗装し、焼成温度を250～350℃の範囲で硬化し、膜を形成するコーティング膜

(C)成分：一般式 $R^1(CH_2)_mSi(OR^2)_{3-m}$  (2)

(式中 $R^1$ は $CH_2OCHCH_2O(CH_2)_3$ 、 $R^2$ は同一又は異種の炭素数1～8のアルキル基を示し、mは0又は1を示す)で表される3官能または2官能アルコキシシラン。

【請求項2】 上記(B)成分である無機フィラーがシリカであることを特徴とする請求項1記載のコーティング膜の形成方法。

【請求項3】 上記(B)成分である無機フィラーが光半導体であることを特徴とする請求項1記載のコーティング膜の形成方法。

【請求項4】 上記(C)成分が、固形分換算で、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計量100重量部に対し、1～50重量部の範囲であることを特徴とする請求項1乃至請求項3いずれか記載のコーティング膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンレジン及び無機フィラーを含有するコーティング組成物を基材に塗装し、製膜当初から親水性を有するコーティング膜を形成するコーティング膜の形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】従来から、親水性を有するコーティング膜を形成するコーティング組成物として、シリコンレジンに光半導体を含有したものが知られている(WO96/29375号公報)。光半導体を有するコーティング膜の表面に紫外線が照射されると、上記コーティング膜は、光半導体の光触媒作用で水をはじく有機物等を分解し、除去することにより、コーティング膜の表面に対する水の接触角を低下し、水に濡れ易くなるという親水性が向上する効果を得るものである。この親水性が向上する効果から、上記コーティング膜は、屋外の部材においては、ガラスや鏡等が水滴で曇りにくい防曇効果や、付着した汚れが雨水によって流れる防汚効果が期待されている。

【0003】一方、シリコンレジンと無機フィラーを含有したコーティング組成物が知られている。上記シリコンレジンには、1～4官能のものがあるが、1～3官能のシリコンレジンを用いると、得られるコーティング膜の防汚性、表面硬度および耐摩耗性の機能は低下するため、表面が汚れたり、表面を磨いたりする際に傷

の形成方法。

(A)成分：一般式 $Si(OR)_4$  (1)

(式中Rは同一又は異種の1価の炭化水素基を示す)で表される4官能アルコキシシラン又はその部分加水分解物、

(B)成分：無機フィラー、

が付いたりし易いので、塗膜の形成には傷を付けない等の注意が必要であった。なかでも、基材としてガラス基材を用いる場合、ガラスの表面の一部でも傷が付くと、商品の価値が半減してしまう恐れがある。そのため、コーティング膜の表面硬度および耐摩耗性の向上が望まれている。そこで、コーティング膜の表面硬度および耐摩耗性の向上を目的として、本発明者は、先に、シリコンレジンと無機塗料中にフィラーを含有してなる塗料において、シリコンレジンの90重量%以上を4官能シリコンレジンからなるものを提案している(特願平10-292537号等)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記光半導体を有するコーティング膜は、紫外線が照射されてから光触媒作用が発揮されるまでにある程度の時間がかかるため、製膜後、光触媒作用の効果が発揮されるまでの時間は親水性が得られない。また、紫外線の当たらない屋内等ではなかなか親水性にならないため、使用しにくかった。

【0005】一方、4官能シリコンレジンのみや90重量%以上を4官能シリコンレジンとした無機塗料で塗布したコーティング膜は、過酷な条件下、例えば、温水に長時間曝す等の耐水性試験では、表面硬度が必ずしも十分とはいえず、コーティング膜の強度が低下する恐れがある。

【0006】本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、製膜当初から親水性を発揮すると共に、耐水性に優れ、温水に曝すなどの過酷な条件下に置かれても、十分な耐摩耗性を発揮するコーティング膜の形成方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1記載のコーティング膜の形成方法は、下記(A)、(B)、(C)成分を含有し、この(A)成分と(C)成分の重合体からなるシリコンレジンに対し、(B)成分の重量比(B/A+C)が固形分換算で、0.1～3.0の範囲であるコーティング組成物を、基材に塗装し、焼成温度を250～350℃の範囲で硬化し、膜を形成するコーティング膜の形成方法。

(A)成分：一般式 $Si(OR)_4$  (1)

(式中Rは同一又は異種の1価の炭化水素基を示す)で表される4官能アルコキシシラン又はその部分加水分解物、

(B) 成分：無機フィラー、

(C) 成分：一般式  $R^1 (CH_2)_m Si(OR^2)_{3-m}$  (2)

(式中  $R^1$  は  $CH_2 OCHCH_2 O(CH_2)_3$ 、 $R^2$  は同一又は異種の炭素数1～8のアルキル基を示し、 $m$  は0又は1を示す) で表される3官能または2官能アルコキシシラン。

【0008】本発明者は、先に、4官能のシリコーンレジンに、反応型の特定の構造式を有するアルコキシシランを配合すると、耐水性と耐摩耗性が維持されることを見出し、提案を行った(特願平11-236823号)。さらに、本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、4官能アルコキシシラン又はその部分加水分解物と特定の割合で無機フィラーを配合した組成物に、上記アルコキシシランのうち、特定の構造式を有するアルコキシシランを併用し、且つ、特定の温度範囲で焼成すると、製膜当初から親水性を発揮すると共に、耐水性、耐摩耗性が維持されることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】これにより、(C) 成分は反応型のOR基を有しているため、(A) 成分と反応して塗膜中に固定化されることになるため、耐水性の機能が付加される。

(A) 成分、及び(B) 成分は、表面硬度及び耐摩耗性を発揮すると共に、(C) 成分が特定の  $R^1$  を有し、焼成温度が上記範囲であると、製膜当初から親水性を発揮すると共に、耐水性を付与するものである。

【0010】なお、本発明でいう、水の接触角が良好とは、膜の表面に0.2ccの蒸留水を滴下した後に、拡大カメラで観察し、接触角が30度以下のものをいう。

【0011】請求項2記載のコーティング膜の形成方法は、請求項1記載のコーティング膜の形成において、上記(B) 成分である無機フィラーがシリカであることを特徴とする。上記によって、コーティング組成物の上記4官能アルコキシシランの部分加水分解生成物への分散性を良好とするものである。

【0012】請求項3記載のコーティング膜の形成方法は、請求項1記載のコーティング膜の形成において、上記(B) 成分である無機フィラーが光半導体であることを特徴とする。これにより、コーティング膜に光触媒作用が付与されるため、紫外線が照射される環境下において、製膜からある程度の時間が経過すると光触媒作用による親水性が発揮されるので、長期間にわたり親水性を発揮するコーティング膜を形成することができるものである。

【0013】請求項4記載のコーティング膜の形成方法は、請求項1乃至請求項3いずれか記載のコーティング膜の形成において、上記(C) 成分が、固形分換算で、

(A) 成分と(B) 成分と(C) 成分の合計量100重量部に対し、1～50重量部の範囲であることを特徴とする。上記(C) 成分の範囲が1～50重量部であると、形成したコーティング膜の耐水性、特に温水に長時

間曝す等過酷な条件下での耐水性が優れ、また、形成したコーティング膜の硬度が優れるものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の形成方法で用いられるコーティング組成物は、(A) 成分として、上記一般式(1)で表される4官能アルコキシシラン又はその部分加水分解物を必須の構成材料とする。上記(A) 成分は、バインダー樹脂および造膜成分として用いられるものである。

【0015】上記4官能アルコキシシランは、上記一般式(1)で表される。この一般式(1)中の  $R$  は、同一又は異種の1価の炭化水素基を示し、なかでも、入手の容易さ、塗料の調製しやすさ等の点から、炭素数1～8の1価の炭化水素基が適する。この1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基が挙げられる。上記アルキル基のうち、炭素数3以上のものについては、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基のように直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基等のように分岐を有するものであってもよい。

【0016】上記4官能アルコキシシランの具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ  $n$ -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ  $t$ -ブトキシシラン等のテトラアルコキシシランが挙げられる。

【0017】上記4官能アルコキシシランは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。(A) 成分は、4官能アルコキシシランのポリマーでも、4官能アルコキシシランに硬化剤としての水及び酸性触媒を添加して、部分加水分解を行わせたものでよい。

【0018】上記4官能アルコキシシランの部分加水分解をする際に用いられる水の量は、特に限定はされない。また、上記4官能アルコキシシランの部分加水分解する際に用いられる酸性触媒は、特に限定はされないが、例えば、酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンシルホン酸、シュウ酸などの有機酸、塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等の無機酸、酸性コロイダルシリカ、酸性チタンゾル等の酸性ゾル状フィラー等が挙げられ、これらを1種又は2種以上使用することができる。また、上記部分加水分解する際、必要に応じて、例えば、40～100℃に加熱してもよい。また、上記部分加水分解する際、溶媒で希釈を行なってもよい。この溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、 $n$ -ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノ

ブチルエーテル等のエチレングリコール誘導体等の親水性有機溶媒が挙げられ、また、これら親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等が使用できる。上記4官能アルコキシシランの部分加水分解する場合、部分加水分解生成物は、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)で500~3000の範囲に調製することが好ましい。上記重量平均分子量が500未満の場合は、コーティング膜が十分な耐摩耗性を保つことが難しく、また、上記重量平均分子量が3000を超える場合は、ゲル化し易く、コーティング組成物の貯蔵安定性が低下する恐れがある。

【0019】上記コーティング組成物は、(B)成分として、無機フィラーを必須の構成材料とする。上記無機フィラーとしては、例えば、シリカ、光半導体等が挙げられる。シリカは、耐溶剤性、耐酸性等が良好であり、上記4官能アルコキシシランの部分加水分解生成物への分散性の点から、特に好ましい。フィラーは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0020】上記シリカは、粉体でも、コロイダルシリカでもよく、このコロイダルシリカは、水分散性あるいはアルコール等の非水系の有機溶媒分散性のものでもよい。コロイダルシリカは、固形分が20~50重量%であり、この値からシリカ量を決定できる。また、水分散性コロイダルシリカを使用する場合、水を上記加水分解の水成分として利用できる。また、有機溶媒分散性のシリカゾルにおいて、この有機溶媒の種類は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコールの誘導体；およびアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる1種もしくは2種以上のものを使用することができる。また、上記有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等も用いることができる。

【0021】上記光半導体は、塗膜に光触媒性能を付与するために用いられる。上記光半導体を含有すると、紫外線が照射される環境下において、製膜からある程度の時間が経過すると形成されたコーティング膜に光触媒作用による親水性が付与されるので、長期間にわたり親水性を発揮することができるので好ましい。光半導体としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。なかでも、酸化チタンが、光触媒性能、入手の容易性の点で好ましく、結晶性がアナターゼ型酸

化チタンは、光触媒性能が高く短時間で発現する点で好ましい。光半導体は、1種のみでも、2種以上を併合して用いてもよい。

【0022】上記光半導体は、励起波長(例えば400nm)の光(紫外線)が照射されると、活性酸素を発生することは(光触媒性)公知である。活性酸素は、有機物を酸化、分解させることができるため、その特性を利用して、塗装品に付着したカーボン系汚れ成分を分解する自己清浄効果、アミン化合物やアルデヒド化合物に代表される悪臭成分を分解する消臭効果、大腸菌や黄色ブドウ球菌に代表される菌成分の発生を防ぐ抗菌効果、防カビ効果等を得ることができる。また、光半導体を含むコーティング膜に紫外線が当たると、光半導体はその光触媒作用で水を水酸化ラジカル化し、この水酸化ラジカルが、コーティング膜に付着した、水をはじく有機物等の汚れを分解除去することにより、水に対するコーティング膜の親水性(濡れ性)がさらに向上する。このため、光半導体を含むコーティング膜は、屋外の部材においては、ガラスや鏡等が水滴で曇りにくい防曇効果や、付着した汚れが雨水によって流れる防汚効果を長期間維持する効果がある。

【0023】本発明のコーティング材組成物に使用可能なフィラーは、粉末、微粒子粉末、溶液分散ゾル粒子ら、コーティング材組成物中に分散可能なものであれば、いかなる形態のものでも構わない。なかでも、フィラーがゾル状、特にpH7以下のゾル状であれば、硬化がより短時間で進み、使用する上で利便性に優れる。

【0024】フィラーをコーティング材組成物中に分散させるための分散媒としては、フィラーを均一に分散させることのできるものであれば特に限定されず、水系、非水系のいずれの溶媒を用いることができる。

【0025】フィラーの分散媒として使用可能な水系溶剤としては、例えば、水の単独の他、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコール誘導体など各種親水性有機溶媒、これらの混合溶剤が用いられる。上記フィラーを分散媒中に分散させる方法としては、例えば、ホモジナイザ、ディスペー、ペイントシェイカー、ビーズミル等を用いることができる。

【0026】上記フィラーとしては、形成したコーティング膜の透明性を確保すると共に、過酷な摩擦条件下に置かれても、十分な耐摩耗性を発揮し、コーティング膜表面の傷付きや摩耗による表面からのフィラーの欠落が発生しにくいコーティング膜を得るために、平均1次粒子径10~50nmのものが好ましい。

【0027】上記コーティング組成物は、(B)成分の配合量が、上記(A)成分と下記に示す(C)成分の重合物からなるシリコンレジンに対し、(B)成分の重

量比 (B/A+C) が固形分換算で、0.1~3.0の範囲である。(B)成分の重量比 (B/A+C) が、0.1未満であると、コーティング膜の耐摩耗性等が十分に発揮されず、また、上記(B)成分の重量比が、3.0を超えると、コーティング膜にクラックが生じやすく、膜が形成できない恐れがある。

【0028】上記コーティング組成物は、(C)成分として、上記一般式(2)で表される3官能または2官能アルコキシシランを必須の構成材料とする。一般式

(2)中のR<sup>2</sup>は、(1)中のRと同じであっても、異なってもよく、炭素数1~8のアルキル基である。また、mは0又は1を示し、m=0は3官能アルコキシシランであり、m=1は2官能アルコキシシランである。一般式(2)中のR<sup>1</sup>はCH<sub>2</sub>OCHCH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>である。

【0029】上記R<sup>1</sup>が、CH<sub>2</sub>OCHCH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>のものとしては、例えば、下記構造式(3)で表されるγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、下記構造式(4)で表されるγ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

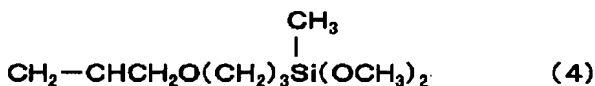
【0030】

【化1】



【0031】

【化2】



【0032】上記(C)成分は、固形分換算で、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計量100重量部に対し、1~50重量部の範囲が好ましい。上記(C)成分の範囲が1重量部未満であると、耐水性、特に温水中に長時間曝す等過酷な条件下での耐水性が低下する恐れがあり、また、上記(C)成分の範囲が50重量部を超えると、コーティング膜の硬度が低下する恐れがある。

【0033】上記コーティング組成物は、(C)成分を含有し、後述する温度の範囲で焼成すると、形成されたコーティング膜は、製膜初期から、水の接触角が低下して、表面が水に濡れ易くなるという親水性を発現するものである。

【0034】また、上記コーティング組成物は、必要に応じて硬化触媒を含有してもよく、この硬化触媒としては、製膜時間を短縮する点から、酸性触媒が好ましい。上記酸性触媒としては、例えば、酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロ

ン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸、塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等の無機酸、酸性コロイダルシリカ、酸性チタンゾル等の酸性ゾル状フィラー等が挙げられ、これらを1種又は2種以上使用することができる。

【0035】本発明のコーティング膜の形成方法は、上記コーティング組成物を、基材に塗装し、焼成温度を250~350℃の範囲で硬化し、膜を形成する。

【0036】上記基材は、無機、有機を問わず、各種基材を用いることができ、特に限定されないが、上記コーティング材組成物から形成されるコーティング膜の透明性を生かす点から、透明性の基材が好ましい。透明性の基材としては、例えば、ガラス基材等が挙げられる。ガラス基材の使用は、上記コーティング膜に高い表面硬度、耐摩耗性、表面の傷つきにくさ等を有効に生かすことができるため、好ましい。ガラス基材としては、例えば、ナトリウムガラス、パイレックスガラス、石英ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。

【0037】また、ガラス基材は、これらのガラスのプレート、その成形体、またはそれらを一部に備えた構成体であってもよい。上記ガラス基材は、反射層を備えたミラーでもよい。このミラーの場合、上記コーティング材組成物から形成される塗膜は、上記反射層とは反対側に形成される。ミラーに上記塗膜を形成すると、塗膜の高い表面硬度、耐摩耗性、表面の傷つきにくさが発揮され、有効である。

【0038】上記コーティング組成物を基材に塗装する方法は、例えば、刷毛塗り、スプレーコート、浸漬(ディッピング、ディピコートともいう)、ロールコート、フローコート、カーテンコート、ナイフコート、スピンコート、バーコート等の各種塗装方法を選択できる。

【0039】上記コーティング膜の形成方法は、塗装したコーティング組成物を、250~350℃の温度範囲で焼成するものである。上記コーティング組成物を、上記温度範囲で焼成することによって、形成されたコーティング膜は、製膜の初期から、水の接触角が低下して、表面が水に濡れ易くなるという親水性を発現するものである。なかでも、上記焼成温度は、300℃程度が最適である。

【0040】

【実施例】本発明の効果を確認するために、評価用の塗装品を作製し、評価試験を行った。実施例及び比較例中、特に断りらない限り、部は重量部を表し、%は重量%を表す。また、4官能アルコキシシランの部分加水分解生成物の分子量は、GPS(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により、測定機種として東ソー(株)のHLC8020を用いて、標準ポリスチレン検量線を作成し、その換算値として測定した。シリカのフィラーの一次粒子径はTEM(透過型電子顕微鏡)で測定した。

【0041】以下で、各例のコーティング材組成物を調製し、その後、これらコーティング材組成物を用いて塗布し、コーティング膜を形成し、その性能を評価した。

【0042】(実施例1) テトラエトキシシラン208部をメタノール356部で希釈し、さらに水18部および0.1N塩酸18部を混合し、ディスパーを用いて攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で2時間加熱して、重量平均分子量(Mw)を950に調製することにより、4官能アルコキシシランの部分加水分解生成物である(A)成分を得た。

【0043】次に、この(A)成分に、(C)成分として $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを84.7部(縮合化合物換算で固形分の重量比率A/Cが1)、(B)成分として粒径10~20nmのシリカメタノールゾル(商品名:MA-ST、日産化学工業株式会社製)をフィラー/全シリコンレジン(縮合化合物換算)の重量比が固形分換算で0.8の割合で配合し、40℃で1時間重合反応させた後に、全固形分が5%となるようメタノールで希釈し、コーティング組成物を得た。

【0044】このコーティング組成物をガラス基材の表面にスピンコーター塗装機で塗装した後に250℃で30分焼成して、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。なお、このコーティング膜の厚みは、0.2~0.3 $\mu$ mであった。

【0045】(実施例2) 実施例1において、(B)成分として粒径20~30nmのシリカゾル(商品名:MA-ST-M、日産化学工業株式会社製)をフィラー/全シリコンレジン(縮合化合物換算)の重量比が固形分換算で0.8の割合で配合した以外は実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。

【0046】このコーティング組成物をガラス基材の表面にスピンコーター塗装機で塗装した後に300℃で30分焼成して、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。なお、このコーティング膜の厚みは、0.2~0.3 $\mu$ mであった。

【0047】(実施例3) 実施例1において、(C)成分として $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランを80.3部(縮合化合物換算で固形分の重量比率A/Cが1)を配合した以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を用い実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

【0048】(実施例4) 実施例1において、(B)成分として光半導体である酸化チタン水ゾル(固形分25%、平均一次粒子径20nm)をフィラー/全シリコンレジン(縮合化合物換算)の重量比が固形分換算で0.8の割合で配合した以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を用い実施例1と同様にして、コーティング膜を形成

し、評価用の塗装品を得た。

【0049】(実施例5) 実施例1において、(C)成分として $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを16.94部(縮合化合物換算で固形分の重量比率A/Cが5)を配合した以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を用い実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

【0050】(実施例6) 実施例1において、(C)成分として $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを84.7部(縮合化合物換算で固形分の重量比率A/Cが0.1)を配合した以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を用い実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

【0051】(実施例7) 実施例1において、(B)成分として粒径10~20nmのシリカメタノールゾル(商品名:MA-ST、日産化学工業株式会社製)をフィラー/全シリコンレジン(縮合化合物換算)の重量比が固形分換算で0.1の割合で配合した以外は実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を用い実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

【0052】(実施例8) 実施例1において、(B)成分として粒径10~20nmのシリカメタノールゾル(商品名:MA-ST、日産化学工業株式会社製)をフィラー/全シリコンレジン(縮合化合物換算)の重量比が固形分換算で3.0の割合で配合した以外は実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を用い実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

【0053】(実施例9) 実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を300℃で30分焼成した以外は、実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

【0054】(実施例10) 実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を350℃で30分焼成した以外は、実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

【0055】(実施例11) 実施例1において、(C)成分として $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを8.47部(縮合化合物換算で固形分の重量比率A/Cが10)を配合した以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を用い実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

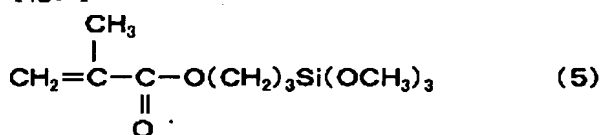
【0056】(比較例1) 実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を200℃で30分焼成した以外は、実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

【0057】(比較例2)実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を40℃で30分焼成した以外は、実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

【0058】(比較例3)実施例1において、(C)成分に代わり、アルコキシシランに下記構造式(5)で表されるァーメタクリロキシプロピルトリメトキシシランを83.1部(縮合化合物換算で固形分の重量比率A/Cが1)配合した以外は実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を用い実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

【0059】

【化3】



【0060】(比較例4)(C)成分を含まないコーティング組成物を作製した。実施例1と同様にして、

(A)成分を得た。次に、この(A)成分に、(B)成分として粒径10~20nmのシリカメタノールゾル(商品名:MA-ST、日産化学工業株式会社製)をフィラー/全シリコンレジン(縮合化合物換算)の重量比が固形分換算で0.8の割合で配合し、40℃で1時間重合反応させた後に、全固形分が5%となるようメタノールで希釈し、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を用い実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

【0061】(比較例5)実施例1において、(B)成分として粒径10~20nmのシリカメタノールゾル(商品名:MA-ST、日産化学工業株式会社製)をフィラー/全シリコンレジン(縮合化合物換算)の重量比が固形分換算で0.05の割合で配合した以外は実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物を用い実施例1と同様にして、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。

【0062】(比較例6)実施例1において、(B)成分として粒径10~20nmのシリカメタノールゾル(商品名:MA-ST、日産化学工業株式会社製)をフィラー/全シリコンレジン(縮合化合物換算)の重量比が固形分換算で5.0の割合で配合した以外は実施例1と同様にして、コーティング組成物を得た。このコーティング組成物をガラス基材の表面にスピンコーター塗装機で塗装した後に250℃で30分焼成したが、膜はクラックが多く、形成できなかった。

【0063】(塗膜の性能評価)

(温水試験)60℃のイオン交換水(0.2μs/cm以下)中に10時間浸漬した後、自然乾燥のため1時間

放置する。その後、綿布で塗膜表面を4~5回擦り、塗膜表面を光学顕微鏡で観察した。表面に傷等ないものは○、傷が1cm<sup>2</sup>当たり数本のものは△、傷が多発し剥離したものは×で評価した。

【0064】(耐摩耗性)トラバース式磨耗試験機を用い、キャンバス布を塗装品の塗膜面に接触させ、500回往復摺動(荷重50g/cm<sup>2</sup>または100g/cm<sup>2</sup>、ストローク60mm)させることにより、磨耗試験を行った。この磨耗試験後に、塗膜の表面の傷の発生度合いを光学顕微鏡で観察した。表面に傷等ないものは○、傷が1cm<sup>2</sup>当たり数本のものは△、傷が多発し剥離したものは×で評価した。

【0065】(製膜初期の水の接触角)製膜直後に、膜の表面に0.2ccの蒸留水を滴下した後に、拡大カメラで観察することにより行った。

【0066】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	比較例	1	2	3	4	5	6
樹脂	(ア)	(ア)	(イ)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)
(C)成分の種類	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※
A/C固形分換算重量比	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(C)成分比較用	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※
フイラーの種類	シリカ1	シリカ2	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1
フイラー/シリコーン/シリカ重量比(固形分換算)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
焼成温度(℃)	250	350	250	250	250	250	250	250	300	350	250	250	250	400	250	250	250	250
温水試験(耐水性)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	△	△
耐摩耗性(傷付き)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
製膜初期の水の接触角(°)	9	12	13	8	10	18	14	11	5	10	14	52	40	55	19	18	18	18

※ (ア): γ-グリジドキシド・トリメチルシリラン  
 (イ): γ-グリジド・キシド・トリメチルシリラン  
 (ウ): γ-グリジド・キシド・トリメチルシリラン  
 (シリカ1) 粒径10~20nm  
 (シリカ2) 粒径20~30nm

【0067】(結果)評価結果を表1に示す。実施例はいずれも製膜初期から水の接触角が20度以下と良好であった。また、実施例はいずれも、耐温水性、耐摩耗性が比較例に比べ良好であった。実施例1、実施例9、実施例10、比較例1、比較例2を比べると、焼成温度が250~350℃の実施例はいずれも製膜初期から水の接触角が良好であるのに対し、比較例は水の接触角が大きかった。また、(C)成分以外のアルコキシシランを用いた比較例3は、製膜初期の水の接触角が大きかった。また、比較例6は、膜にクラックが発生し他の特性は測定できなかった。

#### 【0068】

【発明の効果】請求項1~4記載のコーティング膜の形成方法は、製膜当初から親水性を発揮すると共に、耐水性に優れ、温水に曝すなどの過酷な条件下に置かれても、十分な耐摩耗性を発揮するコーティング膜を得ることができる。

【0069】請求項3記載のコーティング膜の形成方法は、特に、紫外線が照射される環境下において、製膜からある程度の時間が経過すると光触媒作用による親水性が発揮されるので、長期間にわたり親水性を発揮するコーティング膜を形成することができる。



フロントページの続き

(72)発明者 田丸 博  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株  
式会社内

(72)発明者 柴田 圭史  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株  
式会社内

(72)発明者 辻本 光  
大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株  
式会社内

Fターム(参考) 4J038 DL021 DL031 HA216 HA446  
KA04 KA08 KA12 KA20 NA04  
NA05 NA06 NA11 NA18 PA19  
PC03

Copyright © 2001 by JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**